

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-203388

(43)Date of publication of application : 05.09.1991

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number : 01-342779

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

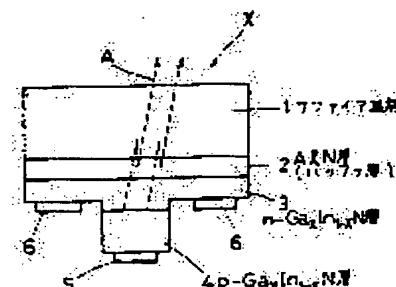
(22)Date of filing : 29.12.1989

(72)Inventor : TAKAHASHI YASUHITO  
KAMIYAMA SATOSHI  
ONAKA SEIJI**(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a highly efficient semiconductor light emitting element by forming a specific buffer layer on a nitrided substrate and a p-n junction structure of a  $GaxIn_{1-x}N$  layer ( $0 \leq x \leq 1$ ) on the buffer layer.

**CONSTITUTION:** A sapphire substrate 1 is heat-treated at  $1000^{\circ}\text{C}$  for 10 minutes in an  $\text{NH}_3$  atmosphere so as to cover the surface of the substrate 1 with a thin AlN film. After covering the substrate 1, the temperature of the substrate 1 is lowered to  $950^{\circ}\text{C}$  and another AlN film 2 having a thickness of  $0.5\mu\text{m}$  is allowed to grow on the substrate 1 as a buffer layer. Then the temperature of the substrate 1 is further lowered to  $800^{\circ}\text{C}$  and a p-n junction of an n-type  $GaxIn_{1-x}N$  layer 3 and p-type  $GaxIn_{1-x}N$  layer 4 is formed on the surface of the buffer layer 2.

Thereafter, the surface is etched with hot phosphoric acid after an etching mask of  $500\mu\text{m}$  in diameter is formed on the surface. Finally, Al electrodes 5 and 6 are formed. In addition, an AlN/GaN strained super lattice layer or  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$  layer ( $0 \leq z \leq 1$ ) is formed as the AlN layer 2.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-203388

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月5日

6940-5F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 半導体発光素子およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-342779

⑰ 出 願 平1(1989)12月29日

⑮ 発明者	高橋 康仁	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発明者	上山 智	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	大仲 清司	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代理人	弁理士 宮井 曜夫		

## 明細書

## 1. 発明の名称

半導体発光素子およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 窒化処理した基板と、この基板上に形成したバッファ層と、このバッファ層上に形成した $G_{a-x}In_{x}N$ 層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) のpn接合構造とを備え、前記バッファ層がAlN層および $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) のうちの少なくとも一層である半導体発光素子。

(2) 基板が、酸化アルミニウム単結晶であることを特徴とする請求項(1)記載の半導体発光素子。

(3) キャリアガスとして、 $H_2$  または $N_2$ を用い、Ⅲ族の原料ガスとして、有機In化合物、有機Al化合物、有機Ga化合物を用い、V族の原料ガスとして、 $NH_3$ を用いて結晶成長を行う有機金属気相成長法であって、

基板を昇温する際、 $NH_3$ 雰囲気中で行い、前記基板の表面を窒化処理した後に、この窒化処理

した基板の表面に、バッファ層として $AlN$ 層および $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) のうちの少なくとも一層を成長させる工程と、

この表面に $G_{a-x}In_{x}N$ 層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) のpn接合構造を形成する工程とを含む半導体発光素子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、高性能な可視光を発光する半導体発光素子およびその製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

近年、半導体発光素子において、赤色から緑色までの可視光を発光するものは、かなり明るいものが開発されている。しかしながら、青色の可視光を発光する半導体発光素子は、上記のものと比べて、視認度が悪く、あまり明るくないのが現状である。

青色を発光する半導体発光素子用の材料としては、 $GaN$ 、 $SiC$ 、 $ZnS$ 等が研究されている。

例えば、 $\text{GaInN}$ を用いた青色発光ダイオードを第4図に示す。

第4図は従来の発光ダイオードを示す概念図である。

第4図において、1はサファイア(0001)面のサファイア基板、41はn-GaInN層、42はI-GaInN層、43、44はAlによる電極である。

第4図に示すように、サファイア基板1上には、直接n-GaInN層41が形成され、このn-GaInN層41の表面には、ZnをドープしたI-GaInN層42が選択的に形成され、そしてこの層上に、電極43、44が形成される(日経エレクトロニクス N0.264 1981年 82-84ページ)。

#### [発明が解決しようとする課題]

しかしながら、このように、サファイア基板1上に、n-GaInN層41の結晶を直接エピタキシャル成長させると、サファイア基板1とn-GaInN層41との格子定数や熱膨張係数の整

290 nmであるが、この従来の発光ダイオードの発光波長は約490 nmであり、長波長となってしまう。また不純物を介した発光であるため、発光効率を向上させるのは、著しく困難であった。

この発明の目的は、発光領域に高品質のpn接合を形成し、直接遷移を利用した高効率の半導体発光素子およびその製造方法を提供するものである。

#### [課題を解決するための手段]

請求項(1)記載の半導体発光素子は、窒化処理した基板と、この基板上に形成したバッファ層と、このバッファ層上に形成した $\text{Ga}_{x}\text{In}_{1-x}\text{N}$ 層( $0 \leq x \leq 1$ )のpn接合構造とを備え、前記バッファ層が $\text{Al}_z\text{N}$ 層および $\text{Al}_z\text{N}/\text{Ga}_z\text{N}$ 亜超格子層および $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 層( $0 \leq z \leq 1$ )のうちの少なくとも一層であることを特徴とする。

請求項(2)記載の半導体発光素子は、請求項(1)記載の半導体発光素子において、基板が、酸化アルミニウム単結晶であることを特徴とする。

請求項(3)記載の半導体発光素子の製造方法は、

合性が悪くなる。すなわちサファイア基板1とn-GaInN層41との界面の結晶性が悪くなり、この界面の膜内で窒素(N)が不足する。またサファイア基板1とn-GaInN層41との界面には、サファイア基板1を構成する酸素と、n-GaInN層41を構成するInやGaとが結合することにより、高温で不安定なIn-OやGa-Oが生成される。その結果、良質な結晶性を有するn-GaInN層41を得ることができない。このように、n-GaInN層41の結晶性が悪化することにより、その表面に形成されるI-GaInN層42は、いくらp型ドーパントであるZn(亜鉛)をドープしても、p型とはならず、I層となり、高品質なpn接合構造を形成するのが困難という問題があった。

このように製造された従来の発光ダイオードは、直接遷移型にもかかわらず、注入電流と発光出力との変換効率は0.03%程度であり、あまり良くない。また $\text{GaInN}$ のバンドギャップ(禁止帯幅)は3.39 eVであるので、本来発光波長は約

キャリアガスとしてH<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>を用い、Ⅲ族の原料ガスとして有機In化合物、有機Al化合物、有機Ga化合物を用い、Ⅴ族の原料ガスとして、NH<sub>3</sub>を用いて結晶成長を行う有機金属気相成長法であって、

基板を昇温する際、NH<sub>3</sub>雰囲気中で行い、前記基板の表面を窒化処理した後に、この窒化処理した基板の表面に、バッファ層としてAl<sub>x</sub>N層およびAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層( $0 \leq x \leq 1$ )のうちの少なくとも一層を成長させる工程と、

この表面にGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層( $0 \leq x \leq 1$ )のpn接合構造を形成する工程とを含むものである。

#### [作用]

この発明の半導体発光素子およびその製造方法によれば、窒化処理された基板上に、バッファ層として、Al<sub>x</sub>N層およびAl<sub>x</sub>N/Ga<sub>x</sub>N亜超格子層およびAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層( $0 \leq x \leq 1$ )のうちの少なくとも一層を形成することによって、そ

の表面に形成した  $G_{ax}I_{n-x}N$  層 ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層を、窒素を充分に含む高品質なものとすることができる。その結果、 $G_{ax}I_{n-x}N$  層の  $p-n$  接合を容易に形成することができ、従来のような不純物を介した発光でなく、バンドーバンド間の直接遷移による高効率の半導体発光素子を得ることができる。

#### [実施例]

第1図はこの発明の一実施例の半導体発光素子を示す構造図である。

第1図に示すように、サファイア基板1と、このサファイア基板1上にバッファ層として形成した  $A\ell N$  層2と、この  $A\ell N$  層2上に形成した  $n-G_{ax}I_{n-x}N$  層3 ( $0 \leq x \leq 1$ ) および  $p-G_{ax}I_{n-x}N$  層4 ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる  $p-n$  接合構造と、この表面に形成した  $A\ell$  の電極5、6とを備えたものである。

なおバッファ層として、 $A\ell N$  層2を形成したが、 $A\ell N/GaN$  章超格子層または  $A\ell_zGa_{1-z}N$  層 ( $0 \leq z \leq 1$ ) を形成しても良い。

せるものである。

なおリアクタ16内の圧力は、76 Torrである。

この発明の一実施例の半導体発光素子の製造方法を第2図および第3図に基づいて説明する。

第3図はこの発明の一実施例の半導体発光素子の製造方法を示す工程図である。

なお有機金属気相(MOVPE)装置として、第2図に示す装置を用いた。

第3図(a)に示すように、結晶成長を開始する前に、サファイア基板1を  $NH_3$  雾囲気中で1000℃まで昇温して、10分間熱処理を施し、サファイア基板1の表面を薄い  $A\ell N$  膜(図示せず)で覆ってしまう。その後、サファイア基板1の温度を950℃に下げて、バッファ層として厚さ0.5μmの  $A\ell N$  層2を成長させる。

このように、結晶成長前の昇温時に、サファイア基板1の表面を窒化処理し、薄い  $A\ell N$  膜を形成することにより、この表面に形成する  $A\ell N$  層2(バッファ層)とサファイア基板1との格子定

このように構成された半導体発光素子Xは、波長420nmの青色で発光する(A方向)。

第2図はこの発明の一実施例のために用いられる有機金属気相(MOVPE)装置を示す概念図である。

第2図に示すように、有機金属気相(MOVPE)装置Yは、キャリアガス20として、 $H_2$ または  $N_2$  を用い、原料ガスとして、Ⅲ族にはTMA(トリメチルアルミニウム)10、TMG(トリメチルガリウム)11、TMI(トリメチルインジウム)12を用い、V族には  $NH_3$  を用いた。またp型ドーパントには、Cp<sub>2</sub>Mg(シンクロペンタジエニルマグネシウム)13を用い、n型ドーパントには、H<sub>2</sub>Se(セレン化水素)15を用いた。

有機金属気相(MOVPE)装置Yは、石英製のリアクタ16内に設置されたカーボン製のサセブタ17を高周波誘導加熱することにより、このサセブタ17上に載置した基板21を加熱し、この基板21上に化合物半導体層単結晶等を成長さ

数および熱膨張係数の整合性が共に良くなる。

次に第3図(b)に示すように、サファイア基板1の温度を800℃まで下げ、 $A\ell N$  層2(バッファ層)の表面に、n型の  $G_{ax}I_{n-x}N$  層3およびp型の  $G_{ax}I_{n-x}N$  層4を形成する。

なお、n型の  $G_{ax}I_{n-x}N$  層3は層厚1μmであり、n型ドーパントである  $H_2Se$  15をドープして結晶成長させたものであり、p型の  $G_{ax}I_{n-x}N$  層4は層厚1.5μmであり、p型ドーパントである  $Cp_2Mg$  13をドープして結晶成長させたものである。

なおこの際、原料ガスの流量は、TAM10は10cc/min、TMG11は5cc/min、TMI12は20cc/minとし、

$NH_3$  の流量は、12cc/minとし、ドーパントの流量は、各々  $H_2Se$ (セレン化水素)15は25cc/min、 $Cp_2Mg$  13は10cc/minとした。

またリアクタ16内に入るキャリアガスの総流量は、5l/minとした。

またTMI12とTMC11とのモル比は、3とした。

このようにして、第4図に示す従来例のように、サファイア基板1上に直接n-GaInN層4を形成するのではなく、窒化処理したサファイア基板1上にバッファ層として、V族元素が共通であり、結晶構造も同じであるAlN層2を形成した後、この表面にn型のGaxIn<sub>1-x</sub>N層3を形成することにより、格子定数や熱膨張定数の整合性が良くなるため、n-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層3およびn-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層4の結晶性が向上し、しかも容易にp-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層4を形成することができる。

次に第3図(c)に示すように、第3図(b)に示す結晶をリアクタ16から取り出して、この表面に直径500nmのエッチングマスク(厚さ4000ÅのSiO<sub>2</sub>膜またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜、図示せず)を形成し、温度200℃の熱焼酸によるエッチングを行う。

なおn-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層3およびp-

第3図に示すバッファ層(AlN層2)として、AlN/GaN亜超格子層またはAl<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N(0≤z≤1)層を形成した場合について、以下説明する。

バッファ層の形成には、AlN層から徐々に組成を変えてGaN層にしていき、AlN/GaN亜超格子層を形成する方法と、組成のみのAl<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N層(0≤z≤1)を形成する方法とがあるが、この表面に形成するGaxIn<sub>1-x</sub>N層(0≤x≤1)の結晶性は、後者に比較すると、前者の方が優れる傾向がある。ただし、後者もバッファ層として、十分使用できる。

バッファ層としてAlN/GaN亜超格子層を採用した場合、AlN/GaN亜超格子は格子定数が大きく離れているために、通常用いられている格子定数が極めて近いAlAs/GaAs超格子に比べて、格子緩和しやすく、格子欠陥をほとんど吸収し、また薄いAlN層で覆われたサファイア基板1上の組成をAlN層から徐々にGaN層まで変えていくことにより、欠陥なくGaN層ま

Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層4は、ほとんどの酸に対してエッチングされないが、この熱焼酸にはエッチングされて、エッチング速度は約1μm/minである。また結晶性が悪いとエッチング速度はかなり速くなる。

そして最後に第3図(d)に示すように、Alの電極5、6を形成する。

このように製造された半導体発光素子Xによる発光は、サファイア基板1から放射される。またこの半導体発光素子Xの波長は420nm、発光効率は0.5%以上、明るさは100mcd以上とかなり明るくなり、しかも動作電圧は電流10mAで4V以下とかなり低い。したがってピーク発光波長が420nmと短波長であるため、視感度が悪いにもかかわらず、かなり明るく、太陽下でも十分使用できる。また素子の結晶性の向上により、周囲の使用温度も-25℃から+80℃までの広範囲にわたって安定した発光が得られる。

以上は、バッファ層としてAlN層2を形成した場合について、説明したが、以下第1図および

で形成することができる。さらにGaN層とGaxIn<sub>1-x</sub>N層との格子定数は近い。よって、その表面に形成したGaxIn<sub>1-x</sub>N層の結晶性は飛躍的に向上する。またこの場合の素子特性は、波長が420nmで発光効率が1%以上あり、明るさは200mcd以上となり、バッファ層としてAlN層2を形成した場合に比べ2倍以上の明るさを有した。しかも動作電圧は電流10mVで4V以下であり、バッファ層としてAlN層2を形成した場合とほとんど変わらなかった。

#### 【発明の効果】

この発明の半導体発光素子およびその製造方法によれば、窒化処理された基板上に、バッファ層として、AlN層およびAlN/GaN亜超格子層およびAl<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N層(0≤z≤1)のうちの少なくとも一層を形成した後に、この表面にGaxIn<sub>1-x</sub>N層(0≤x≤1)を形成することによって、窒素を充分に含む高品質、かつ結晶性の良いGaxIn<sub>1-x</sub>N層を形成することができ、pn接合構造を容易に形成することができる。

GaxIn<sub>1-x</sub>N層

その結果、従来の技術では得られなかった短波長の波長を有する半導体発光素子を再現性良く得ることができ、直接遷移を利用した高効率の青色の半導体発光素子を得ることができる。さらに歩留まりを向上させ、かつコストを低減することができる。

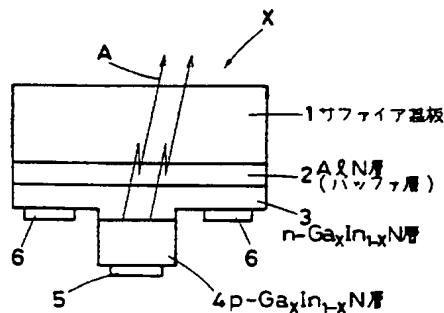
また上記バッファ層の形成は、青色の半導体発光素子だけ限らず、緑色および黄色の半導体発光素子の適用も可能であり、半導体発光素子（可視光ダイオード）への応用は、極めて広く、その効果は大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

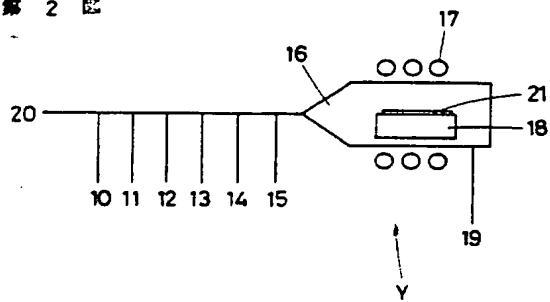
第1図はこの発明の一実施例の半導体発光素子を示す構造図、第2図はこの発明の一実施例のために用いられる有機金属気相（MOVPE）装置を示す概念図、第3図はこの発明の一実施例の半導体発光素子の製造方法を示す工程図、第4図は従来の発光ダイオードを示す概念図である。

1…サファイア基板、2…AlN層（バッファ層）、3…n-Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N層、4…p-

第1図

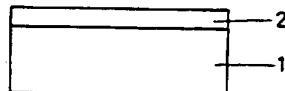


第2図

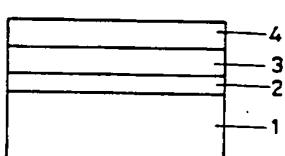


第3図

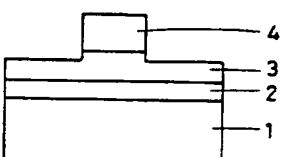
(a)



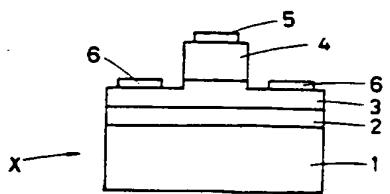
(b)



(c)



(d)



第4図

